

D11

PRODUCTION OF COPPER BASE ALLOY WITH EXCELLENT STRESS RELAXATION RESISTANCE

Patent Number: JP11335800
Publication date: 1999-12-07
Inventor(s): NARUEDA HIROTO;; SUGAWARA AKIRA;; HATAKEYAMA KOICHI
Applicant(s): DOWA MINING CO LTD
Requested Patent: ☐ JP11335800
Application Number: JP19980175256 19980519
Priority Number(s):
IPC Classification: C22F1/08; C22C9/06; H01B1/02
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing a copper base alloy having an excellent stress relaxation resistance as a terminal material for connectors of an automobile or the like and moreover having an excellent strength, elasticity, electrical conductivity, bendability, migration resistance, plating reliability or the like.

SOLUTION: In a final stage after a slab of a copper base alloy contg., by weight, 0.1 to 10% Ni, 0.1 to 9% Sn, 0.001 to 0.30% P, and the balance Cu with inevitable impurities is, if required, subjected to a hot rolling, moreover subjected to a thermomechanical treating in which cold rolling and annealing are repeated and is subjected to rolling to a prescribed sheet thickness, the low temp. annealing is executed under a condition with a temp. higher than that in which a spring threshold value shows the maximum value, and 80 to <100% of the maximum value of the spring threshold value are attained.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

TOP

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-335800

(43)公開日 平成11年(1999)12月7日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	F I	
C 2 2 F 1/08		C 2 2 F 1/08	G
			B
C 2 2 C 9/06		C 2 2 C 9/06	
H 0 1 B 1/02		H 0 1 B 1/02	A
// C 2 2 F 1/00	6 3 0	C 2 2 F 1/00	6 3 0 F

審査請求 未請求 請求項の数4 書面 (全 6 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平10-175256

(22)出願日 平成10年(1998)5月19日

(71)出願人 000224798

同和鉱業株式会社

東京都千代田区丸の内1丁目8番2号

(72)発明者 成枝 宏人

東京都千代田区丸の内一丁目8番2号 同
和鉱業株式会社内

(72)発明者 菅原 章

東京都千代田区丸の内一丁目8番2号 同
和鉱業株式会社内

(72)発明者 畠山 浩一

東京都千代田区丸の内一丁目8番2号 同
和鉱業株式会社内

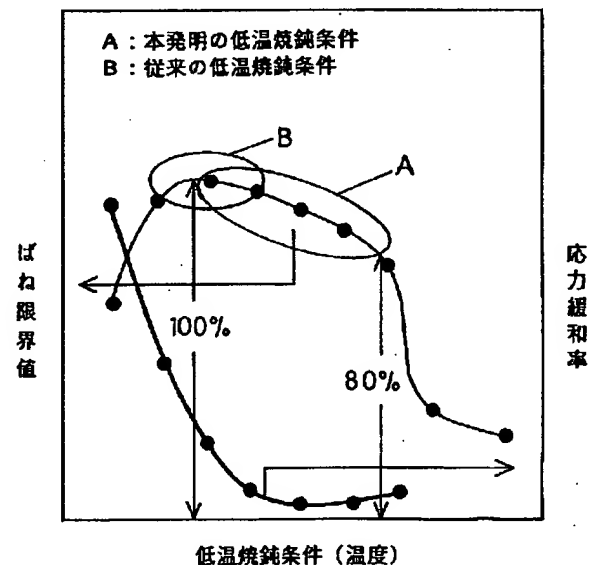
(74)代理人 弁理士 浅賀 一樹

(54)【発明の名称】 耐応力緩和特性に優れた銅基合金の製造方法

(57)【要約】

【課題】 自動車等のコネクタ用端子材料として極めて優れた耐応力緩和特性を有し、かつ強度、弾性、電気伝導性に曲げ加工性、耐マイグレーション性およびめっき信頼性等に優れた銅基合金の製造法を提案する。

【解決手段】 重量%で、Ni:0.1~10%、Sn:0.1~9%、P:0.001~0.30%を含有し、残部がCuと不可避不純物からなる銅基合金の鋳片から場合によっては熱間圧延工程を、そして更に冷間圧延と焼鈍とを繰返す加工熱処理工程を経て所定の板厚まで圧延加工した後の最終工程において、低温焼鈍の条件をばね限界値が最高値を示す温度よりも高い温度で行い、ばね限界値の最高値の80%以上100%未満を達成する条件することを特徴とする耐応力緩和特性に優れた銅基合金の製造方法。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 重量%で、Ni:0.1~10%、Sn:0.1~9%、P:0.001~0.30%を含有し、残部がCuと不可避不純物からなる銅基合金の鋳片から場合によっては熱間圧延工程を、そして更に冷間圧延と焼鈍とを繰返す加工熱処理工程を経て所定の板厚まで圧延加工した後の最終工程において、低温焼鈍の条件をばね限界値が最高値を示す低温焼鈍温度より高い温度で行うことを特徴とする耐応力緩和特性に優れた銅基合金の製造方法。

【請求項2】 重量%で、Ni:0.1~10%、Sn:0.1~9%、P:0.001~0.30%を含有し、残部がCuと不可避不純物からなる銅基合金の鋳片から場合によっては熱間圧延工程を、そして更に冷間圧延と焼鈍とを繰返す加工熱処理工程を経て所定の板厚まで圧延加工した後の最終工程において、低温焼鈍の温度条件をばね限界値が最高値を示す低温焼鈍温度より高い温度で行い、ばね限界値の最高値の80%以上100%未満を達成する条件にすることを特徴とする耐応力緩和特性に優れた銅基合金の製造方法。

【請求項3】 重量%で、Ni:0.5~3.0%、Sn:0.5~2.0%、P:0.005~0.20%を含有し、残部がCuと不可避不純物からなる銅基合金の鋳片から場合によっては熱間圧延工程を、そして更に冷間圧延と焼鈍とを繰返す加工熱処理工程を経て所定の板厚まで圧延加工した後の最終工程において、低温焼鈍の条件をばね限界値が最高値を示す低温焼鈍温度より高い温度で行うことを特徴とする耐応力緩和特性に優れた銅基合金の製造方法。

【請求項4】 重量%で、Ni:0.5~3.0%、Sn:0.5~2.0%、P:0.005~0.20%を含有し、残部がCuと不可避不純物からなる銅基合金の鋳片から場合によっては熱間圧延工程を、そして更に冷間圧延と焼鈍とを繰返す加工熱処理工程を経て所定の板厚まで圧延加工した後の最終工程において、低温焼鈍の条件をばね限界値の最高値の80%以上100%未満を達成する条件にすることを特徴とする耐応力緩和特性に優れた銅基合金の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、耐応力緩和特性に優れた銅基合金の製造法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】この種の従来技術としては、次のようなものが提案されている。即ち、特公平8-9745号公報には、重量%でNi:0.5~3.0%、Sn:0.5~2.0%、P:0.05~0.20%を含有し、残部がCuと不可避不純物からなる組成を有する銅基合金が、Ni/Pの重量百分率の比率が20~35の範囲となる相対量が添加されているNiとPとの一部がNi-

P系の化合物となってマトリックス中に均一微細に析出した組織を有していることによって、引張強さが50Kg f/mm²以上、ばね限界値が40Kg f/mm²以上、応力緩和率10%以下及び導電率30%IACS以上の特性を有する銅基合金に関する技術が開示されている。

【0003】また、特開平4-154942号公報には、Ni、Sn、Pを適量添加した銅基合金の鋳片から熱間圧延工程及び冷間圧延と焼鈍とを繰返す冷間圧延工程を経て、所定の板厚まで圧延するに際し、特定の条件で処理する技術が開示されている。

【0004】特に最終焼鈍は、300~750℃の温度で5~180秒間のテンションアニール処理を施すことにより、ばね限界値、耐応力緩和特性の向上ならびに延性の回復が発現でき、均質かつ平坦度の良好な製品を得る技術が開示されている。

【0005】自動車等のコネクタに使用される材料は、近年のエレクトロニクスの発達に伴い、高密度化、小型化、軽量化そして信頼性の向上が求められるようになってきている。

【0006】また、更にエンジンの高性能化に伴い、エンジンルーム内の温度も上昇してきており、そこに使用される導電材料であるコネクタ用銅基合金には、優れた耐応力緩和特性が要求されるようになってきている。

【0007】その対策として、上記の特公平8-9745号公報や特開平4-154942号公報に記載されているように、特定組成のNi、Sn、Pを含有する耐応力緩和特性に優れた銅基合金等が提案されている。

【0008】従来の技術では、銅基合金をばね材料として利用するために、最終板厚まで圧延された後の低温焼鈍において、ばね限界値が最大となる条件を採用していた。しかしながら、本願発明者らは最終低温焼鈍を更に詳しく検討したところ、従来の低温焼鈍条件で得られた材料より更に耐応力緩和特性が向上できることを見出した。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来技術の問題点に鑑みて、自動車等のコネクタ用端子材料として極めて優れた耐応力緩和特性を有し、かつ強度、弾性、電気伝導性、曲げ加工性、耐マイグレーション性およびめっき信頼性等に優れた銅基合金の製造方法を提案するものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は、重量%で、Ni:0.1~10%、Sn:0.1~9%、P:0.001~0.30%を含有し、残部がCuと不可避不純物からなる銅基合金の鋳片から場合によっては熱間圧延工程を、そして更に冷間圧延と焼鈍とを繰返す加工熱処理工程を経て所定の板厚まで圧延加工した後の最終工程において、低温焼鈍の条件をばね限界値が最高値を示す低

温焼鈍温度より高い温度で行うことを特徴とする耐応力緩和特性に優れた銅基合金の製造方法を提供するものである。

【0011】

【作用】本発明により製造する銅基合金は、上記の通りCu中に重量%でNi:0.1~10%、Sn:0.1~9%、P:0.001~0.30%を含有する成分組成を有するものであり、その製造法は、上記成分組成の銅基合金の鑄片から場合によっては熱間圧延工程を、そして更に冷間圧延と焼鈍とを繰返す加工熱処理工程を経て所定の板厚まで加工する製造工程中で、熱間圧延後の冷却条件、冷間圧延工程での圧下率と焼鈍条件を適切にコントロールすることによって、Ni-P系の化合物をこの製造工程中で微細かつ均質分散させて優れた強度、電気伝導性を有し、特に最終工程における低温焼鈍の条件を、ばね限界値が最高値を示す低温焼鈍温度よりも高い温度で行い、ばね限界値の最高値の80%以上100%未満を達成する条件にすることによって、極めて優れた耐応力緩和特性を示す銅基合金を得ることができる(図2参照)。

【0012】Cu-Ni-Sn-P系の銅合金のばね限界値と応力緩和率の関係は、図2に示すように、低温焼鈍条件と密接な関係がある。一定時間で低温焼鈍する場合、ばね限界値と温度の関係は、焼鈍温度を上昇させて行くと、ある温度でばね限界値が最高値となり、それより高い温度になると、徐々にばね限界値は低下し、最高値の80%を示す温度を越えると急激に低下する。

【0013】また、応力緩和率は焼鈍温度を上昇させると小さくすることができるが、ある温度を越えるとまた大きくなる。応力緩和率が最低となる温度は、ばね限界値が最高になる温度より高温側にあり、しかもばね限界値の最高値の80%以上100%未満を示す温度範囲に存在する。

【0014】これまでコネクタ用の銅合金を製造する場合、ばね限界値が最高値を示すように製造条件を設定していた。これに対して、本発明はこのばね限界値が最高値を示す温度より高温側で低温焼鈍するので、ばね限界値は最高値の80%以上100%未満であるが、耐応力緩和特性は最も優れた値(応力緩和率の最低値)を示すことになる。

【0015】次に、本発明法におけるCu-Ni-Sn-P系銅基合金の添加元素の作用、並びに成分組成範囲の限定理由について説明する。

【0016】Niは、Cuマトリックス中に固溶して耐応力緩和特性を向上させ、強度、弾性、耐マイグレーション性も向上させる。また、Pと化合物を形成して分散析出することにより、更にその効果は大きくなる。しかしながら、Niが0.1%未満では所望の効果は得られず、10%を超えると電気伝導性が極めて低くなり、実用的でなくなる。好ましくは、0.5~3.0%の範囲

とする。

【0017】Snは、Cuマトリックス中に固溶して強度、弾性及び耐食性を向上させる。しかしながら、Snが0.1%未満では所望の効果は得られず、9%を超えると電気伝導性、耐マイグレーション性が著しく低下し、また鑄造性や熱間加工性にも悪影響を及ぼす。好ましくは、0.5~2.0%の範囲とする。

【0018】Pは、溶湯の脱酸剤として作用すると共に、Niと化合物を形成して分散析出することにより、耐応力緩和特性を向上させ、かつ強度、弾性並びに電気伝導性を向上をさせる。しかしながら、P含有量が0.001%未満では所望の効果は得られず、一方0.30%を越えると電気伝導性や半田耐候性の低下が著しく、鑄造性や熱間加工性にも悪影響を及ぼす。好ましくは、0.005~0.20%の範囲とする。

【0019】次に、本発明法におけるCu-Ni-Sn-P系銅基合金の製造条件について説明する。また本願成分に、Fe、Co、Ti、Mg、Zr、Ca、Si、Mn、Cd、Al、Pb、Te、In、Ag、B、Y、La、Cr、Ce、Auの群のうち1種または2種以上を総量で0.01~2%の範囲で含有された合金に対しても本願の製造法は有効であり、耐応力緩和特性が向上することから、Fe、Co、Ti、Mg、Zr、Ca、Si、Mn、Cd、Al、Pb、Te、In、Ag、B、Y、La、Cr、Ce、Auの群のうち1種または2種以上を総量で0.01%~2%の範囲で含有してもよいものとする。

【0020】熱間圧延工程では、鑄塊を750℃以上に加熱し、熱間圧延仕上温度を650℃以上として処理する。その際の熱間圧延圧下率を75%以上とすると、鑄造組織を完全に潰すことができ、しかも鑄塊における偏析の影響を無くすることができる。

【0021】熱間圧延加工後の冷却過程においては、300℃以下まで50℃/分以上の冷却速度で冷却し、Ni-P化合物を析出させずに、Ni、Sn、Pが固溶した熱間圧延材を得ることが重要である。

【0022】熱間圧延を行った方が好ましいが、熱間圧延を用いなくても板材を得ることは可能であり冷間圧延では、組織の均質化のために圧下率50%以上が必要であり、その後の焼鈍は、400~600℃で5~720分間処理する。この処理により、銅基合金中にNi-P化合物を均一微細に分散析出させることが重要である。

【0023】最終圧延では、強度、弾性を得るため、30%以上の圧下率が必要である。

【0024】本発明法の最大の特徴である低温焼鈍の条件は、ばね限界値が最高値を示す低温焼鈍温度より高い温度で行うことが重要であり、ばね限界値の最高値の80%以上100%未満を達成する条件にすることによって、極めて耐応力緩和特性に優れた銅基合金を製造することができる。

【0025】本発明の効果は、固溶強化型の銅合金、例えばSnを固溶したりん青銅などの銅合金にも応用できる。

【0026】次に、本発明の実施の形態を実施例により説明する。

【発明の実施の形態】

【0027】実施例

表1に示す組成の合金を、高周波溶解炉を用いて溶製し、850℃に加熱した後、厚さ10.0mmまで熱間圧延し、その後冷間圧延と熱処理を繰返し、最終加工率を50%、67%とし、板厚0.25mmの板材を得た。その後、各条件で低温焼鈍を行い、得られた材料のばね限界値、ビッカース硬さ、導電率を測定すると共に

耐応力緩和特性の調査を行った。応力緩和試験は、試験片の中央部の応力がばね限界値の80%の応力となるようにアーチ曲げを行い、150℃の温度で1000時間保持した後の曲げぐせを応力緩和率として次式により算出した。その結果を表1に併せて示した。

$$\text{応力緩和率}(\%) = \{ (L_1 - L_2) / (L_1 - L_0) \} \times 100$$

L_0 = 治具の長さ (mm)

L_1 = 試験開始前の試料長さ (mm)

L_2 = 試験後の試料端間の水平距離 (mm)

【0028】

【表1】

銅基合金の成分組成と測定結果

試料No.	化合成分値 (wt%)			応力緩和率 (%)	ばね限界値 (N/mm ²)	ビッカース硬さ (HV)	導電率 (% IACS)	低温焼鈍処理 温度 (°C) × 時間 (hr)	最終加工率 (%)
	Ni	Sn	P						
1	0.96	0.88	0.051	0.5	485	167	39.5	300×1	67
2	0.96	0.88	0.051	0.3	473	162	39.8	350×1	67
3	0.96	0.88	0.051	0.9	444	134	39.9	400×1	67
4	0.93	0.89	0.046	1.2	422	154	40.9	350×1	50
5	1.72	0.85	0.045	0.3	433	155	32.4	350×1	50
6	0.96	0.88	0.051	16.1	338	165	38.2	(処理なし圧延上り)	67
7	0.96	0.88	0.051	8.4	487	172	39.4	200×1	67
8	0.96	0.88	0.051	2.5	529	171	39.5	250×1	67
9	—	0.89	0.047	2.1	367	154	45.5	270×1	50
10	0.91	—	0.047	1.1	262	132	58.4	270×1	50
11	0.93	0.86	—	9.5	342	151	39.5	270×1	50

本発明合金

比較合金

【0029】表1の結果から、本発明法に係る試料1～5の銅基合金はいずれもばね限界値が400N/mm²以上、導電率30%IACS以上を示し、応力緩和率は約1%と極めて優れていることが分かった。

【0030】これに対して、低温焼鈍していない圧延上りの材料であるNo. 6は、応力緩和率が大きく、またばね限界値が小さい。低温焼鈍条件が、ばね限界値が最高値を示す条件かもしくはそれより低温側の条件であるNo. 7、No. 8は、本発明法で作られた材料よりも応力緩和率が劣っている。

【0031】また、低温焼鈍の条件が高温側になり、ばね限界値の最高値の80%以上を達成できない条件になると、軟化が始まって実用的でない。

【0032】更に、本発明合金組成の規定範囲外の合金であるNo. 9、No. 10、No. 11は、それぞれNi、Sn、Pが不足した場合であるが、いずれの場合も応力緩和率が著しく劣っている。

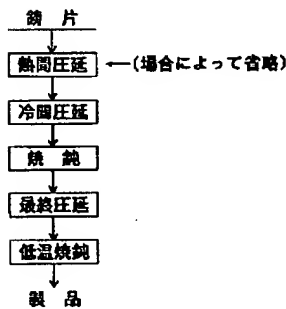
【0033】

【発明の効果】本発明は、鏡片から場合によっては熱間圧延工程を、そして更に冷間圧延と焼鈍とを繰返す加工

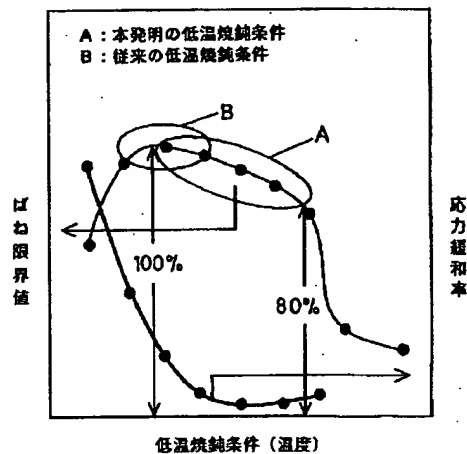
熱処理工程を経て所定の板厚まで圧延加工した後の最終工程において、低温焼鈍の条件をばね限界値が最高値を示す低温焼鈍温度よりも高い温度とし、かつばね限界値の最高値の80%以上100%未満を達成する条件にするものであり、これにより耐応力緩和特性に極めて優れ、強度、弾性、電気伝導性にも優れた銅基合金を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶
C22F 1/00

識別記号
683
685
686
691
694

FI
C22F 1/00 683
685Z
686A
691B
694B